

УДК 666.76

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ В СИСТЕМЕ $MgCr_2O_4 - MgO$ С ДОБАВКОЙ СОЛЕ-КИСЛОТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**А. Акишев¹, С.М. Фоменко, С.А. Джиенкулов², А.К. Абишева³, М.Т. Бекджанова¹**¹Институт проблем горения, Алматы, Казахстан²Академия Кайнар, Алматы, Казахстан³Казахский национальный технический исследовательский университет им. К.А. Сатпаева, Алматы, Казахстан
exotherm@yandex.ru**Аннотация**

Исследованы огнеупорные материалы в системе $MgCr_2O_4 - MgO$, содержащие в качестве связующих водные растворы $MgSO_4$, $MgCl_2$, H_2SO_4 , HCl . Установлены оптимальные концентрации связующих в составе исследуемых масс и показано, что в процессе обжига наблюдается разупрочнение изделий в интервале 1000–1200 °С. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1300–1500 °С ускоряет межзерновые диффузионные процессы компонентов, составляющих материалы, что значительно повышает плотность и прочность изделий до 50 МПа и более. Исследования, составляющих материала на промежуточных температурах обжига, показало образование двойных солей магния, при разложении которых формируются высокоактивные аморфные соединения, способствующие высокоскоростному спеканию материала на 200–300 °С ниже установленных в промышленности температур.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, связующие, магний

Введение

При создании новых тепловых агрегатов в последнее время значительно возросло внимание к магнезиохромитовым материалам [1].

В работах [2, 3] показано, что шпинельное соединение магнезиохромит (пикрохромит – $MgCr_2O_4$), присутствуя в хромитопериклазовых огнеупорах, повышает огнеупорность и химическую стойкость изделий. Показано, что периклазовые изделия с небольшими добавками оксида хрома снижают процесс рекристаллизации периклаза, улучшая механические и химические свойства огнеупоров. Однако, увеличение количества добавки Cr_2O_3 , выше оптимального приводит к повышению пористости в результате реакции шпинелеобразования [4, 5].

Каталитическая активность оксида магния с добавкой оксида хрома при температуре 400 °С возрастает [4]. Максимум этой активности наблюдается при 600 °С. Рентгенографическими исследованиями установлено образование $MgCr_2O_4$ при 620 °С, хотя следы линий этого соединения на рентгенограммах замечены уже при температуре 300–400 °С. Также наблюдалось [5] образование пикромита в смеси MgO с добавками Cr_2O_3 при температуре 1300 °С. В работе [6] было показано, что

синтез шпинельных соединений значительно улучшается при повышении дисперсной составляющей компонентов и активированных связующими составляющими растворов солей и кислот.

В двойной системе $MgO - Cr_2O_3$ реакция сопровождается образованием шпинели в твердой фазе в процессе изменения валентности хрома, которое увеличивает пористость и снижает прочность изделий [1].

Эксперимент

В процессе исследований выполнены работы по получению огнеупорных изделий на основе периклаза (MgO) с добавками оксида хрома (III) и изучены их физико-механические свойства. С целью получения качественных изделий в работе предварительно была синтезирована шпинель в виде магнезиохромита $MgCr_2O_4$. Смесь стехиометрического состава (79% Cr_2O_3 и 21% MgO) прессовали в брикеты и обжигали при 1350 °С с выдержкой 2 часа. Исходными материалами при синтезе шпинели $MgCr_2O_4$ служили оксид хрома марки «чда» с содержанием основного компонента 99,8% и спеченный периклаз, измельченный до фракции менее 0,063 мм.

Из оксида магния в виде периклаза и шпинели в виде магнезиохромита дисперсностью менее 0,063 мм при заданном их соотношении и увлажненных одним из связующих ($MgCl_2$, HCl , H_2SO_4 , $MgSO_4$) прессовали изделия при 10 Мпа, которые затем сушили и

обжигали от 100 до 1500 °С с интервалом 200 °С. Состав исследуемых масс и фазовое соотношение периклаза и магнезиохромита приведены в таблице 1. Состав связующих, используемых при составлении масс приведен в таблице 2.

Таблица 1 – Состав масс, содержащих MgO с добавками Cr_2O_3

Код образца	Состав, %		Фазовое соотношение, %	
	MgO	Cr_2O_3	MgO	$MgCr_2O_4$
5	95	5	7,0	93,0
6	90	10	14,0	86,0
7	75	25	33,0	67,0
8	60	40	51,0	49,0

Таблица 2 – Состав связующих, используемых при составлении масс

Индекс пробы	Содержание связующих, %							
	$MgSO_4$	H_2O	H_2SO_4	H_2O	$MgCl_2$	H_2O	HCl	H_2O
1	15	85	15	85	15	85	15	85
2	25	75	25	75	50	50	25	75

Результаты и обсуждение

Результаты исследований опытных образцов на связующих сернокислотных и сульфатмагниевого растворов отражены на рисунках 1, 2, 3, 4, на рисунках 5, 6, 7, 8 – на связующих из соляной кислоты и хлористого магния.

Из характера кривых на рисунках 1-4 можно сделать вывод, что прочность изделий после начала термообработки медленно снижается с 20-38 МПа до 5-10 МПа, а при температуре 1200-1250 °С, прочность начинает повышаться при температуре обжига 1300-1500 °С уже составляет 30-60 МПа.

Наиболее резкое снижение прочности наблюдается у состава (рис. 1), где содержание свободного оксида магния составляет 7%. С увеличением свободного периклаза до 51% (рис. 4) прочность падает незначительно и сохраняется высокой до 20 МПа по сравнению с массами, в которых оксида магния содержится в пределах 14% (рис. 2) и 33% (рис. 3). Для периклазовых масс, содержащих небольшие добавки оксида хрома (5-10%) (рис. 1 и 2) лучший эффект наблюдается на связующих из 15% раствора серной кислоты и чуть хуже 25% раствора сульфата магния. С увеличением оксида хрома в составе массы в пределах с 25 до 40% наилучшее действие на процесс спекания

оказал 25% раствор сульфата магния – прочность составила 45-50 МПа.

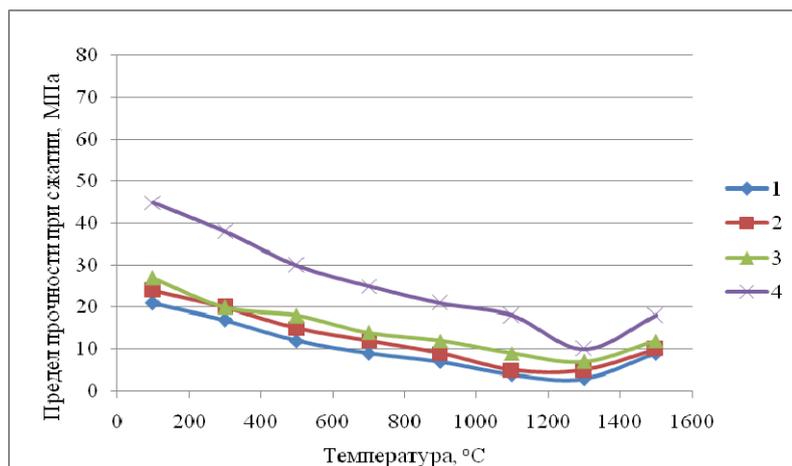
Столь характерное резкое снижение прочности до 1300 °С, связано с разложением сульфата магния (температура распада $MgSO_4$ – 1250 °С), образовавшегося от взаимодействия серной кислоты и MgO или введенного $MgSO_4$ в виде раствора, а также образования твердого раствора внедрения $MgO - MgCr_2O_4$.

В результате распада сульфата магния и образования активного аморфного оксида магния при повышении температуры начинается интенсивная кристаллизация и процесс спекания материала ускоряется. Это заметно на представленных графиках исследуемых материалов.

На рисунках 1-4 видно, что с момента начала обжига структурная межзерновая связь в материалах нарушается и прочность постепенно снижается до температуры 1200-1250 °С.

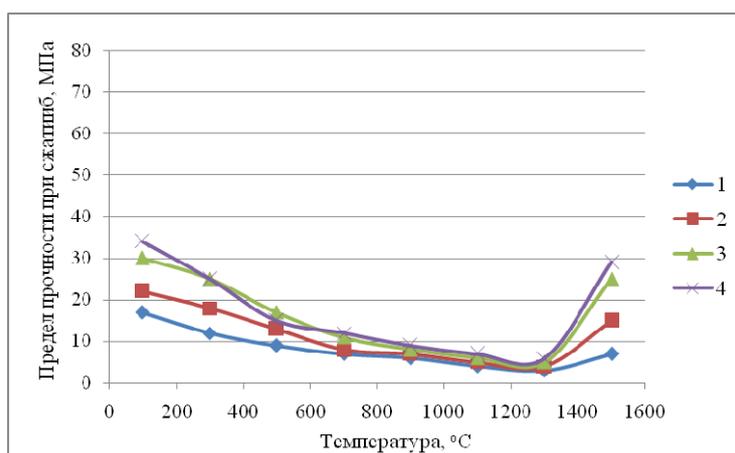
При температуре 1300 °С межзерновая связь начинает укрепляться и прочность резко увеличивается, достигая 45-50 МПа при 1500 °С.

Анализируя полученные данные (рис. 1-4) можно предположить, что падение прочности до 1250 °С связано с влиянием свободного оксида магния шихты и его взаимодействие с магнезиохромитом.



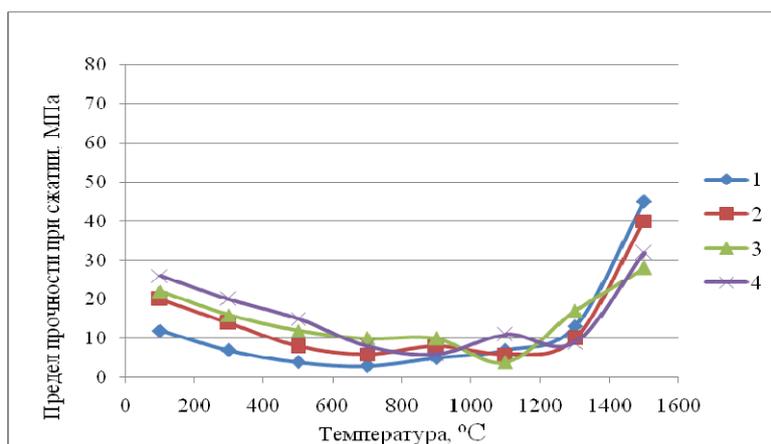
Состав связующих: 1 – 25% раствор H_2SO_4 ; 2 – 15% раствор $MgSO_4$; 3 – 25% раствор $MgSO_4$;
4 – 15% раствор H_2SO_4

Рис. 1. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 95% MgO и 5% Cr_2O_3



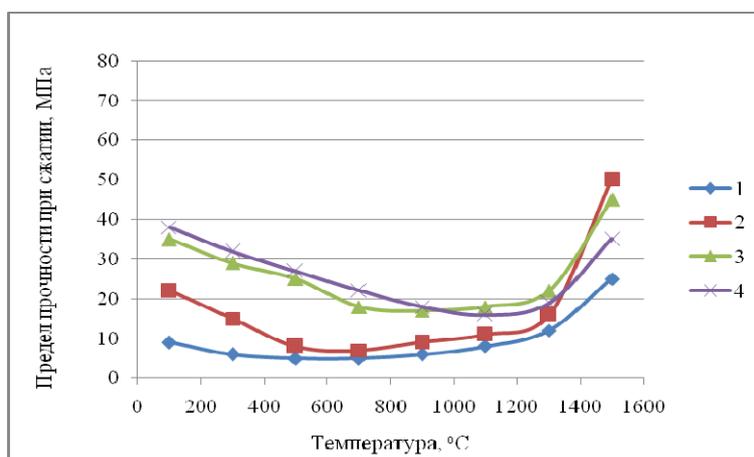
Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgSO_4$; 2 – 25% раствор H_2SO_4 ; 3 – 25% раствор $MgSO_4$;
4 – 15% раствор H_2SO_4

Рис. 2. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 90 % MgO и 10 % Cr_2O_3



Состав связующих: 1 – 25% раствор $MgSO_4$; 2 – 15% раствор H_2SO_4 ; 3 – 15% раствор $MgSO_4$; 4 – 25% раствор H_2SO_4

Рис. 3. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 75% MgO и 25% Cr_2O_3



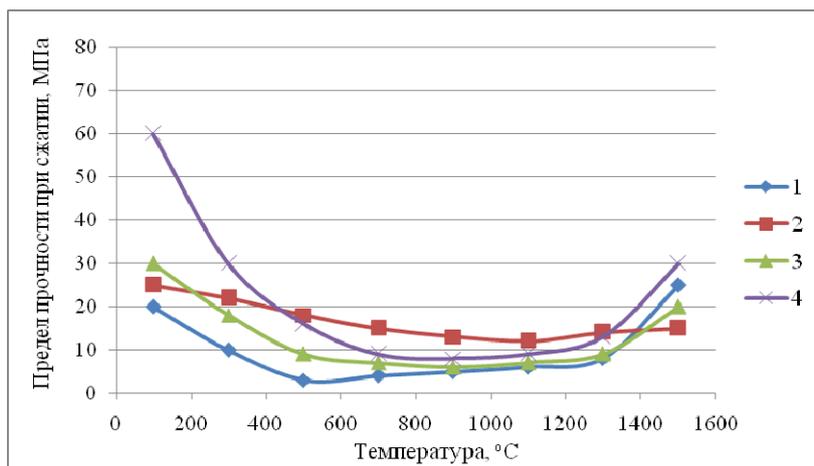
Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgSO_4$; 2 – 25% $MgSO_4$; 3 – 15% раствор H_2SO_4 ; 4 – 25% раствор H_2SO_4

Рис. 4. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 60% MgO и 40% Cr_2O_3

Рассматривая общую картину и сравнивая рисунки видно, что при увеличении в фазовом составе шихты с 33% MgO (рис. 3) до 51% MgO (рис. 4) начало упрочнения материала наблюдается уже при 1100 °C.

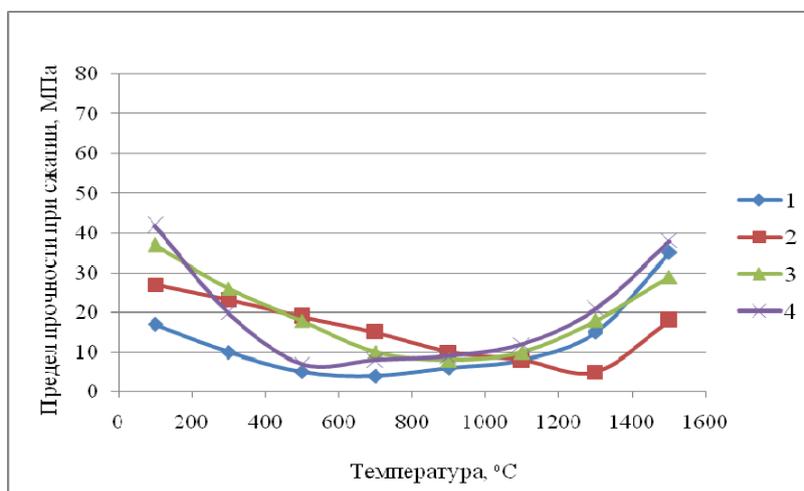
Таким образом, процесс спекания материала связан с влиянием связующих компонентов, свободного оксида магния и образованием твердых растворов $MgO - MgCr_2O_4$. Увеличение количества твердого раствора в виде вторичных образований, как показали микроскопические исследования, сосредотачиваются на границах кристаллов шпинели, тем самым ускоряя диффузионные процессы переноса вещества кристаллизации и упрочнения материала.

Изучение периклазовых материалов в смеси с магнезиохромитом (таблица 1) на связующих из соляной кислоты и хлорида магния (таблица 2) показало следующие результаты (рис. 5, 6, 7, 8). Из представленных кривых видно, при термообработке материала прочность снижается с 18-60 МПа при 100 °C до 10-15 МПа при 1000 °C обжига, затем резко увеличивается и при 1400-1500 °C достигает достаточно высокой прочности 40-65 МПа. Наилучшие результаты проявляются у составов с 25-40% добавками Cr_2O_3 и добавленных растворов, содержащих хлорид магния 15-50%.



Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgCl_2$; 2 – 25% раствор HCl ; 3 – 15% раствор HCl ; 4 – 50% раствор $MgCl_2$

Рис. 5. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 95% MgO и 5% Cr_2O_3

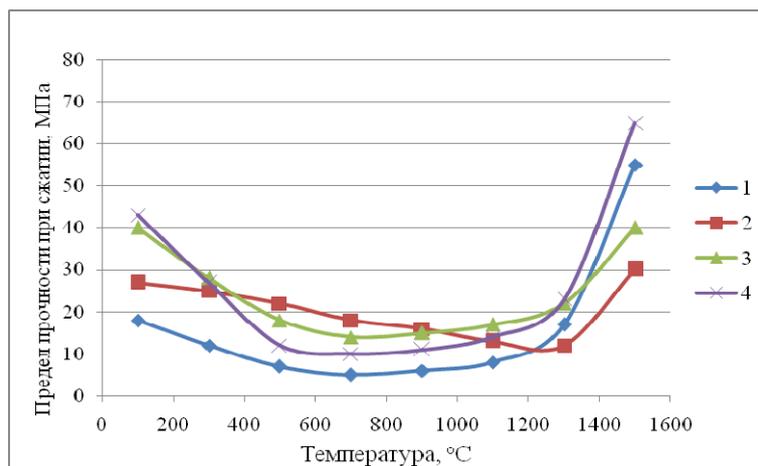


Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgCl_2$; 2 – 25% раствор HCl ; 3 – 15% раствор HCl ; 4 – 5% раствор $MgCl_2$

Рис. 6. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 90% MgO и 10% Cr_2O_3

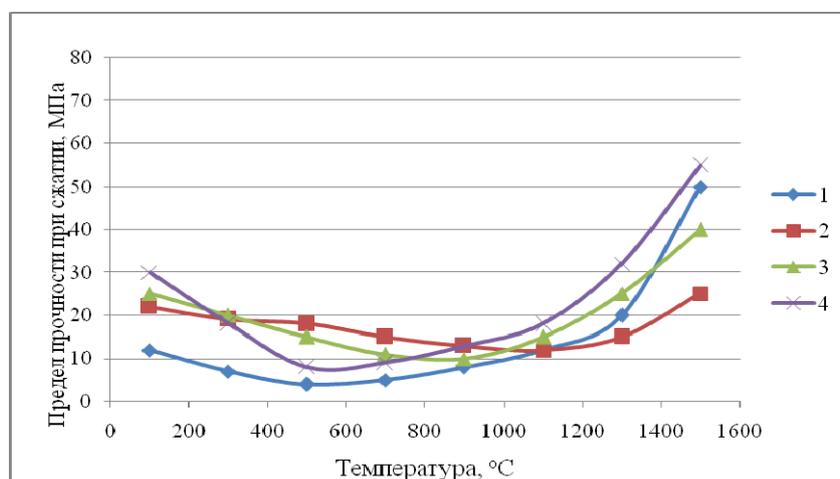
Связывание масс на растворах соляной кислоты (15-25%) остается низкой в пределах 30-40 МПа (рис. 7 и 8). При добавках в периклаз 5-10% Cr_2O_3 и связующего (15-25% HCl) прочность остается низкой и составляет 20-27 МПа. Такое поведение связующего в материа-

ле связано с характером разложения хлористого магния, который медленно распадается до 1000 °C, затем образовавшиеся аморфные высокодисперсные частицы оксида магния ускоряют процессы спекания периклаза при 1400-1500 °C.



Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgCl_2$; 2 – 25% раствор HCl ; 3 – 15% раствор HCl ; 4 – 50% раствор $MgCl_2$

Рис. 7. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 75% MgO и 25% Cr_2O_3



Состав связующих: 1 – 15% раствор $MgCl_2$; 2 – 25% раствор HCl ; 3 – 15% раствор HCl ; 4 – 50% раствор $MgCl_2$

Рис. 8. Изменение прочностных свойств огнеупорных изделий, содержащих 60% MgO и 40% Cr_2O_3

Приведенные результаты исследования показывают, что прочность изделий всех составов связующих, содержащих серную кислоту и сульфат магния, снижается на начальных этапах термообработки с 20-38 МПа до 5-10 МПа до температур 1200-1250 °C, а затем резко повышается при температурах 1300 и 1500 °C. С увеличением в составе масс свободного оксида магния до 49% прочность снижается, но незначительно. Однако при 93% MgO наблюдается резкое его снижение, связанное с образованием $MgSO_4$ и двойных солей $MgO \cdot MgSO_4$. Действие связующих компонентов проявляется при малых добавках оксида хрома (Cr_2O_3) (5-10%) на сернокислотном связующем, а при увеличении добавок Cr_2O_3 25-40% наилучшее спекающее действие на изделия оказывает 25% раствор $MgSO_4$ – проч-

ность достигает 45-50 МПа. Это связано это с процессами разложения сульфата магния ($MgSO_4$), образовавшегося из серной кислоты и внесенного сульфата магния в виде раствора, т.е. разной природы образования. Изделия, содержащие связующие на основе HCl и $MgCl_2$, на начальных этапах термообработки до 1000 °C теряют прочность, и только при температуре 1400-1500 °C прочность достигает 45-65 МПа. Наилучшие результаты проявляются у составов с 25-40% добавками Cr_2O_3 к MgO и связующих, содержащих $MgCl_2$ 15-50 масс.%.

Выводы

Исследование системы $MgCr_2O_4 - MgO$ с различным соотношением $MgO - Cr_2O_3$ и связующими компонентами $MgSO_4$, $MgCl_2$, HCl ,

H_2SO_4 показало, что концентрация, количество связующего и температуры обжига существенно влияют на прочностные характеристики образцов. Изделия на связке из $MgSO_4$ и H_2SO_4 начинают упрочняться при 15–40 МПа при 100 °С до 10–20 МПа до температуры 1200 °С. По достижении 1300 °С начинается кристаллизация периклаза из аморфной его формы и прочность начинает увеличиваться по нарастающей до 1500 °С, достигая значения более 50 МПа. Механизм спекания массы в с сульфатом магния связан с образованием двойных солей $MgO \cdot MgSO_4$, разложением его при 1250 °С и образованием твердого раствора $MgO - MgCr_2O_4$. Эти реакции интенсифицируют диффузию переноса вещества и ускоряют процессы спекания, что позволяет значительно снизить температуру обжига изделий.

Образцы масс системы $MgCr_2O_4 - MgO$ с добавками связующих $MgCl_2$ и HCl показали, что разупрочнение изделий на начальной стадии обжига незначительно по сравнению со связующими из $MgSO_4$ и H_2SO_4 . При обжиге связующих $MgCl_2$ распадается медленнее до 1000 °С и процесс обжига проходит по мере образования оксида магния. Спекание материала и соответственно прочность повышается при содержании в массе 25–40% Cr_2O_3 и 15–50% $MgCl_2$ в связке.

Литература

- 1 Абрайтис Р., Абрайтис Д. Исследование и технология керамики с температурными зонами сверхпроводимости материала на основе магнхромита на эрозионную стойкость в высокотемпературном потоке продуктов сгорания // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №9. – с.17-23.
- 2 Кашеев И.Д. Химическая технология огнеупоров. – М.: Интернет Инжиниринг, 2007. – 752 с.
- 3 Зубаков С.М. Минералообразование в хромомагнетитовых огнеупорах. – Алматы: Изд. АН КазССР. – 1960. – 368 с.
- 4 Торопов И.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник в 4 вып. – М.: Наука, 1969. – вып.1: Двойные системы. – 822 с.
- 5 Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
- 6 Акишев А.Х., Жунусов С.М., Абишева А.К., Фоменко С.М. Изучение химического взаимодействия водных растворов кислот и различных солей с Cr_2O_3 и MgO для получения наносвязующих материалов // Материалы VIII Международного симпозиума «Горение и плазмохимия» и научно-технической конференции «Энергоэффективность-2015». – Алматы, 2015. – С. 231-234.

STUDY OF THE PROCESSES OF SINTERING IN THE SYSTEM $MgCr_2O_4 - MgO$ WITH THE ADDITION OF SALT-ACIDIC BINDER

A. Akishev¹, S.M. Fomenko¹, S.A. Jienkulov², A.K. Abisheva³, M.T. Bekjanova¹

¹Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan exotherm@yandex.ru

²Academy of Kainar, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh National Technical Research University. K. Satpayev, Almaty, Kazakhstan

Abstract

The refractory materials of the system $MgCr_2O_4 - MgO$ which are containing as binder aqueous solutions of $MgSO_4$, $MgCl_2$, H_2SO_4 , HCl were investigated. The optimal concentration of binders in the composition of the studied masses is established. And it is shown that the products are softened during of firing in the range of 100–1200 °С. Further increasing of the firing temperature up to 1300–1500 °С accelerates the diffusion processes between the grains of the components of the materials, which significantly increases the density and strength of the products up to 50 МПа and more. The study of the constituents of the material at intermediate firing temperatures showed the formation of double magnesium salts, the decomposition of which are formed high – active amorphous compounds contributing to high-speed sintering of the material at 200–300 °С below than the industrial temperatures.

Keywords: refractory materials, binders, magnesium

**ТҰЗ-ҚЫШҚЫЛДЫ БАЙЛАНЫСТЫРҒЫШ ҚОСПАСЫМЕН $MgCr_2O_4 - MgO$
ЖҮЙЕСІНДЕГІ КҮЙДІРУ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ****А. Акишев, С.М. Фоменко, С.А. Джиенкулов, А.К. Абишева, М.Т. Бекджанова****Аннотация**

Байланыстырғыш ретінде $MgSO_4$, $MgCl_2$, H_2SO_4 , HCl сулы ерітінділері бар $MgCr_2O_4 - MgO$ жүйесіндегі отқатөзімді материалдар зерттелді. Зерттелген массалар құрамындағы байланыстырғыштардың оңтайлы концентрациясы орнатылды және күйдіру барысында 100–1200 °C аралығында бұйымдардың қатаюы байқалады. Одан кейінгі температураны 1300–1500 °C дейін көтеру барысында материалдарды құрайтын құрамдас бөліктердің диффузиялық процестерін жеделдетеді, нәтижесінде бұйымның тығыздығын және төзімділігін 50 МПа дейін жоғарылатады. Күйдірудің аралық температураларында материалдың құраушыларын зерттеу нәтижесінде, магнийдің қос тұздарының түзілетіні байқалды, олардың ыдырауы нәтижесінде материалдың жылдамдығы өнеркәсіпте белгіленген температурадан 200-300 °C төмен температурада синтездеуге жәрдемдесетін жоғары активті аморфты қосылыстар қалыптасады.

Түйінді сөздер: отқа төзімді материалдар, байланыстырғыш заттар, магний